

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-034527  
 (43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl. C01G 1/00  
 C01G 3/00  
 H01B 12/06  
 H01B 13/00  
 H01L 39/24

(21)Application number : 2002-089186 (71)Applicant : INTERNATL SUPERCONDUCTIVITY TECHNOLOGY  
 CENTER  
 SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO LTD  
 FUJIKURA LTD  
 RAILWAY TECHNICAL RES INST  
 (22)Date of filing : 27.03.2002 (72)Inventor : HONJO AKISATO  
 FUJI HIROSHI  
 NAKAMURA YUICHI  
 IZUMI TERUO  
 SHIOBARA TORU

## (30)Priority

Priority number : 2001145600 Priority date : 15.05.2001 Priority country : JP

## (54) THICK FILM OF TAPE-LIKE OXIDE SUPERCONDUCTOR AND METHOD FOR MANUFACTURING IT

## (57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thick film of tape-like oxide superconductor by a MOD(metal organic deposition) method using TFA(trifluoroacetate).

SOLUTION: A mixed solution of TFA salts, which contains a prescribed molecular ratio of metal elements composing a RE-base oxide superconductor, is applied onto an IBAD composite substrate, calcine-processed to obtain a precursor, and the precursor is heated for crystallization to give a thick film of tape-like oxide superconductor. Several layers of the precursor are formed on the substrate, and by performing the calcination processing for except at least the most outer layer of the precursor within the temperature range of 250 to 350° C, and the steam partial pressure of an inducing gas in crystallization heat treatment atmosphere before crystallization of the most outer layer of the precursor within the range of 0.5 to 3.2 vol.% in order to easily obtain the thick film of a tape-like oxide superconductor.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34527

(P2003-34527A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 1 G 1/00		C 0 1 G 1/00	S 4 G 0 4 7
3/00	Z A A	3/00	Z A A 4 M 1 1 3
H 0 1 B 12/06		H 0 1 B 12/06	5 G 3 2 1
13/00	5 6 5	13/00	5 6 5 D
H 0 1 L 39/24		H 0 1 L 39/24	B
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)			
(21) 出願番号	特願2002-89186(P2002-89186)	(71) 出願人	391004481 財団法人国庫超電導産業技術研究センター 東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発ビル6階
(22) 出願日	平成14年3月27日(2002.3.27)	(71) 出願人	000002255 昭和電線電纜株式会社 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号
(31) 優先権主張番号	特願2001-145600(P2001-145600)	(71) 出願人	000005186 株式会社フジクラ 東京都江東区木場1丁目5番1号
(32) 優先日	平成13年5月15日(2001.5.15)	(74) 代理人	100077584 弁理士 守谷 一雄
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 厚膜テープ状酸化物超電導体及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 T F Aを用いたMOD法により厚膜のテープ状酸化物超電導体を提供する。

【解決手段】 R E系酸化物超電導体を構成する各金属元素を所定のモル比で含むT F A塩の混合溶液をI B A D複合基板上に塗布し、仮焼熱処理を施した前駆体に結晶化熱処理を施した酸化物超電導体において、基板上に前駆体を複数層形成するとともに、仮焼熱処理のうち少なくとも最外層の前駆体を除く仮焼熱処理温度を250～350℃の範囲内で、かつ結晶化熱処理中の少なくとも最外層の前駆体の結晶化到達前の結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を0.5～3.2vol%の範囲内で行うことにより厚膜のテープ状酸化物超電導体を容易に得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、酸化物超電導体を構成する各金属元素を所定のモル比で含む金属有機酸塩の混合溶液を塗布し、仮焼熱処理を施した酸化物超電導前駆体に結晶化熱処理を施した酸化物超電導体において、結晶化熱処理後の酸化物超電導体の厚さが0.5  $\mu\text{m}$ 以上で、77 Kにおける臨界電流密度が0.7 MA/cm<sup>2</sup>を有することを特徴とする厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項2】酸化物超電導前駆体は、その膜中に存在する結晶化した酸化物及びフッ化物の粒径が0.3  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項3】酸化物超電導前駆体は、基板上に複数層形成されていることを特徴とする請求項1又は2記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項4】仮焼熱処理は、少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体を除く仮焼熱処理温度が400℃未満で行われることを特徴とする請求項3記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項5】仮焼熱処理温度は、250～350℃であることを特徴とする請求項4記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項6】結晶化熱処理は、水蒸気分圧が4.0 vol %以下の雰囲気中で行われることを特徴とする請求項1乃至5いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項7】水蒸気分圧は、0.5～3.2 vol %の範囲であることを特徴とする請求項6記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項8】少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体の結晶化到達前の結晶化熱処理は、水蒸気分圧が0.5～3.2 vol %の雰囲気中で行われることを特徴とする請求項3乃至7いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項9】最外層の酸化物超電導前駆体の結晶化到達後の結晶化熱処理は、結晶化到達前の水蒸気分圧以下で行われることを特徴とする請求項3乃至8いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項10】結晶化熱処理は、水蒸気、酸化物超電導体と反応しないガス及び酸素からなる混合ガスを導入した雰囲気中で行われることを特徴とする請求項1乃至9いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項11】酸化物超電導体は、 $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_y\text{O}_z$ （ここでREは、Y、Nd、Sm、Gd、E u、Yb、Pr又はHoから選択された少なくとも1種以上の元素を示す。以下同じ。）からなることを特徴とする請求項1乃至10いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項12】金属有機酸塩は、トリフルオロ酢酸塩、オクチル酸塩、ナフテン酸塩又は酢酸塩のいずれか一種

以上からなることを特徴とする請求項1乃至11いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項13】金属有機酸塩は、少なくともトリフルオロ酢酸塩を含むことを特徴とする請求項1乃至12いずれか1項記載の厚膜テープ状酸化物超電導体。

【請求項14】 $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_y\text{O}_z$ からなる酸化物超電導体を構成する各金属元素を所定のモル比で含む金属有機酸塩の混合溶液を基板上に塗布した後、仮焼熱処理を施すことにより酸化物超電導前駆体を形成し、次いで結晶化熱処理を施すことにより前記酸化物超電導前駆体を結晶化させて酸化物超電導体を製造する方法において、前記基板上に酸化物超電導前駆体を複数層形成するとともに、前記仮焼熱処理のうち少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体を除く仮焼熱処理温度を400℃未満で行い、かつ前記結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を4.0 vol %以下に行うことを特徴とする厚膜テープ状酸化物超電導体の製造方法。

【請求項15】仮焼熱処理温度が250～350℃の範囲で、かつ結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧が0.5～3.2 vol %の範囲であることを特徴とする請求項14記載の厚膜テープ状酸化物超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化物超電導体及びその製造方法に係り、特に超電導マグネット、超電導ケーブル、電力機器等に適用可能な線材化に適する厚膜テープ状酸化物超電導体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化物超電導体は、その臨界温度（T<sub>c</sub>）が液体窒素温度を超えることから超電導マグネット、超電導ケーブル及び電力機器等への応用が期待されており、種々の研究が鋭意進められている。

【0003】酸化物超電導体を上記の分野に適用するためには、臨界電流密度（J<sub>c</sub>）が高く、かつ長尺の線材を製造する必要がある。また酸化物超電導体はその結晶学的方向により超電導特性が変化することから、面内配向性を向上させることが必要であり、このためにも酸化物超電導体をテープ状の基板上に形成する必要がある。この場合、臨界電流密度を向上させるため、酸化物超電導体のc軸を基板の板面に垂直に配向させ、かつそのa軸（又はb軸）をばね電流方向に平行に面内配向させて、超電導状態の量子的結合性を良好に保持する必要がある。

【0004】また酸化物超電導体はその結晶学的方向により超電導特性が変化することから、面内配向性を向上させることが必要であり、このためにも酸化物超電導体をテープ状の基板上に形成する必要がある。この場合、臨界電流密度を向上させるため、酸化物超電導体のc軸を基板の板面に垂直に配向させ、かつそのa軸（又はb軸）をばね電流方向に平行に面内配向させて、超電導状態の量子的結合性を良好に保持する必要がある。

【0005】テープ状のRE系酸化物超電導体、即ち、 $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_y\text{O}_z$ （ここでREは、Y、Nd、Sm、Gd、Eu、Yb、Pr又はHoから選択された少なくとも1種以上の元素を示す。以下同じ。）系

酸化物超電導体の製造方法として、MOD法が知られている。

【0006】このMOD法(Metal Organic Deposition Processes:有機酸塩塩漬法)は、金属有機酸塩を熱分解させるもので、金属成分の有機化合物を均一に溶解した溶液を基板上に塗布した後、これを加熱して熱分解させることにより基板上に薄膜を形成する方法であり、非真空プロセスで高いJcが得られる他、低コストで高速成膜が可能であるため長尺のテープ状の酸化物超電導線材の製造に適する利点を有する。

【0007】MOD法においては、出発原料である金属有機酸塩を熱分解させると通常アルカリ土類金属(Ba等)の炭酸塩が生成されるが、この炭酸塩を経由する固相反応による酸化物超電導体の形成には800℃以上の高温熱処理を必要とする。そのため、フッ素を含む有機酸塩(例えば、TFA塩:トリフルオロ酢酸塩)を出発原料とし、水蒸気雰囲気中での熱処理及び水蒸気分圧の制御により、RE(123)超電導体(RE:Ba:Cu=1:2:3、以下同じ。)を形成する方法が近年精力的に行われている。

【0008】このTFA塩を出発原料とする方法は、溶液中に核生成を生ぜず、水蒸気とフッ素を含むアモルファス前駆体との反応により基板からRE(123)超電導体をエピタキシャル成長させることである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、MOD法によりテープ状の酸化物超電導体を製造する場合、実用化のためには臨界電流値(Ic)を向上させるための厚膜化が必要不可欠である。この厚膜化をTFA塩を出発原料とするMOD法により達成するために、TFA塩を含む原料溶液の粘性を高くして塗布膜を厚くすることが考えられるが、1回で塗布する膜厚が厚くなると仮焼時に分解生成するH<sub>2</sub>F及びCO<sub>2</sub>ガスの量が増加することにより、塗布膜が飛散する現象が生じ、結果として厚膜のテープ状酸化物超電導体を製造することはできない。

【0010】また、塗布及び仮焼の工程を繰返して塗布膜を厚くすることが考えられるが、この場合には、結晶化熱処理によって基板上に面内配向性に優れた超電導結晶を生成させることが困難となる。この理由は、結晶成長の核となる核生成が基板面以外の部分に生ずることによるものと考えられている。

【0011】本発明は、以上の問題点を解決するためになされたもので、基板上に形成した酸化物超電導前駆体の熱処理時の仮焼熱処理温度及び/又は結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を制御することにより、高配向性と高いJc値を有する厚膜のテープ状酸化物超電導体及びその製造方法を提供することをその目的とする。

【0012】この酸化物超電導体の厚膜化は、1層又は

多層構造の仮焼塗布膜の結晶化熱処理により達成することができる。

【0013】

【課題を解決するための手段】以上の目的を達成するために、本願請求項1に係る発明、即ち、厚膜テープ状酸化物超電導体は、基板上に酸化物超電導体を構成する各金属元素を所定のモル比で含む金属有機酸塩の混合溶液を塗布し、仮焼熱処理を施した酸化物超電導前駆体に結晶化熱処理を施した酸化物超電導体において、結晶化熱処理後の酸化物超電導体の厚さが0.5μm以上で、77Kにおける臨界電流密度が0.7MA/cm<sup>2</sup>を有するようにしたものである。

【0014】上記の酸化物超電導前駆体は、その膜中に存在する結晶化した酸化物及びフッ化物の粒径が0.3μm以下であるように制御することが結晶成長の点から好ましい。

【0015】また、上記の酸化物超電導前駆体を、基板上に複数層形成することにより厚膜化を容易に達成することができる。

20 【0016】上記の仮焼熱処理は、少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体を除く仮焼熱処理温度が400℃未満で行うことが好ましく、特に、仮焼熱処理温度が250〜350℃の範囲であることが好ましい。

【0017】さらに、結晶化熱処理は、水蒸気分圧が4.0vol%以下の雰囲気中で行うことが好ましく、特に、水蒸気分圧が0.5〜3.2vol%の範囲(更に好ましくは、水蒸気分圧が1.0〜3.2vol%の範囲)にあることが好ましい。この場合、少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体の結晶化到達前の結晶化熱処理雰囲気中の水蒸気分圧を0.5〜3.2vol%の範囲(更に好ましくは、水蒸気分圧が1.0〜3.2vol%の範囲)で行い、また、最外層の酸化物超電導前駆体の結晶化到達後の結晶化熱処理を、結晶化到達前の水蒸気分圧以下で行うことによりより優れた結果が得られる。

【0018】以上の結晶化熱処理は、水蒸気、酸化物超電導体と反応しないガス及び酸素からなる混合ガスを導入した雰囲気中で行われる。

40 【0019】酸化物超電導体は、金属有機酸塩の混合溶液を出発原料として形成されるが、この金属有機酸塩は、トリフルオロ酢酸塩、オクチル酸塩、ナフテン酸塩又は酢酸塩のいずれか一種以上からなることが好ましく、特に、少なくともトリフルオロ酢酸塩を含むことが好ましい。

【0020】以上述べた酸化物超電導体は、本願請求項14に係る発明、即ち、RE<sub>1-x</sub> Ba<sub>x-1</sub> Cu<sub>1-y</sub> O<sub>z</sub>からなる酸化物超電導体を構成する各金属元素を所定のモル比で含む金属有機酸塩の混合溶液を基板上に塗布した後、仮焼熱処理を施すことにより酸化物超電導前駆体を形成し、次いで結晶化熱処理を施すことにより酸化物超

電導前駆体を結晶化させて酸化物超電導体を製造する方法において、基板上に酸化物超電導前駆体を複数層形成するとともに、仮焼熱処理のうち少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体を除く仮焼熱処理温度を400℃未満で行い、かつ結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を4.0 vol %以下にして行うことにより製造することができる。

【0021】この場合、仮焼熱処理温度が250～350℃の範囲で、かつ結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧が0.5～3.2 vol %の範囲であることが好ましく、特に、水蒸気分圧が1.0～3.2 vol %の範囲であることが好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明において使用される基板としては、単結晶基板又は多結晶基板のいずれも用いることができる。

10

【0023】単結晶基板としてはLaAlO<sub>3</sub>、(100)の単結晶基板(以下、LaO単結晶基板という。)等を用いることができ、一方、多結晶基板としては配向性Ni基板やIBAD法(Ion Beam Assisted Deposition)を用いた複合基板等を用いることができる。

20

【0024】配向性Ni基板は、冷間加工したNi基板を真空中で熱処理を施して高配向させたもので、米国オクラージ国立研究所で開発され、RABiTS(商標: rolling-assisted biaxially textured-substrate)と称されている。この配向性Ni基板の上に、高温の不活性ガス雰囲気中でエレクトロンビーム蒸発によりセリウムを堆積させ、この堆積中に水蒸気を存在させることにより、CeO<sub>2</sub>のエピタキシャル層の薄膜を設け、さらにその上にスパッタリング法により高温減圧下でYSZ(イットリウム安定化ジルコニア)の薄膜を形成したものを基板として用いることができる。このCeO<sub>2</sub>層及びYSZ層はバッファ層としての機能を有し、超電導層との反応を抑制して超電導特性の低下を防止し、超電導層との整合性を維持するために配置されている。さらに、上記のYSZ層の上にY<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>超電導体(以下、YBCOという。)との結晶学的な整合性により優れたCeO<sub>2</sub>の薄膜を設けたものを基板として用いることができる。

30

【0025】さらに、IBAD法を用いた複合基板(以下、IBAD複合基板という。)は、非磁性で高強度のテーパー状Ni系基板上(ハステロイ等)に、このNi系基板に対して斜め方向からイオンを照射しながら、ターゲットから発生した粒子を堆積させて形成した高配向性を有し超電導体を構成する元素との反応を抑制する中間層(CeO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、YSZ等)を設けたもので、上記の中間層を2層構造としたもの(YSZ又はZr<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>O<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>又はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等; Rは、Y、Nd、Sm、Gd、Er、Yb、Ho、Tm、Dy、Ce、La又はErを示す。)もよく適合する(特開平4-329867号、特開平4

50

-331795号、特開2000-333843号)。

【0026】本願発明においては、例えば、基板上に酸化物超電導前駆体を複数層形成するとともに、仮焼熱処理のうち少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体を除く仮焼熱処理温度を400℃未満で行うことにより、厚膜の形成を可能とするものであるが、これは、例えば、3層構造の仮焼膜を結晶化させて酸化物超電導体を形成する場合、1及び2層目の仮焼熱処理温度を400℃未満、好ましくは250～350℃の温度範囲で行うことを意味しており、3層目の仮焼熱処理温度は400℃未満でも400℃を超えても問題はない。

【0027】また、本願発明においては、例えば、結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を4.0 vol %以下にして行うものであるが、この場合には前駆体の複数層形成に加えて高粘度の溶液を用いて1層の仮焼膜の結晶化によっても厚膜化が可能になる。

【0028】本願発明においては、例えば、基板上に酸化物超電導前駆体を複数層形成するとともに、結晶化熱処理中の少なくとも最外層の酸化物超電導前駆体の結晶化到達前の結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を4.0 vol %以下にして行うものであるが、これは、例えば、3層構造の仮焼膜を結晶化させて酸化物超電導体を形成する場合、3層目の結晶化が開始されるまでの1及び2層目の結晶化熱処理中の導入ガスの水蒸気分圧を4.0 vol %以下、好ましくは0.5～3.2 vol %の範囲(更に好ましくは、1.0～3.2 vol %の範囲)で行うことを意味しており、結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスは、水蒸気、酸化物超電導体と反応しないガス及び酸素からなる混合ガスを用い、結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧は、以上の条件が満足されれば、一定の勾配下又は段階的に上昇させることもできる。

【0029】また、最外層の酸化物超電導前駆体の結晶化到達後の結晶化熱処理は、結晶化到達前の水蒸気分圧以下で行われることが好ましいが、特に、結晶化終了後は水蒸気と超電導体との反応による特性の劣化を抑制するために乾燥ガスを導入することが好ましい。

【0030】

【実施例】実施例1

基板として、長さ10mm、幅10mm、厚さ0.5mmのLaO単結晶基板を用いた。

【0031】この基板上に各金属TFA塩をY:Ba:Cuのモル比が1:2:3となるようにメタノールに溶解し、溶液濃度をY換算で0.25mol/lリットルに調整して原料溶液を作成した。

【0032】この原料溶液を基板上にスピコート法により塗布して塗布膜を形成した。このようにして得られた基板上の塗布膜に対して、水蒸気を含んだ酸素雰囲気下で低昇温速度で300℃まで加熱した後炉冷却し、次に再度上記と同様の方法により原料溶液をさらに塗布し

て塗布膜を形成した後、水蒸気を含んだ酸素雰囲気下で低昇温速度で400℃まで加熱し、次いで炉冷してY-Ba-Cu前駆体を得た。

【0033】この仮焼熟処理に続く結晶化熱処理においては、上記の前駆体膜を水蒸気を含んだ10<sup>-3</sup>atmの低酸素雰囲気下で25℃/minの昇温速度で加熱し、基板温度を750℃に維持して結晶化熱処理後、次いで炉内雰囲気乾燥ガスに切替えて10分間保持した後、炉冷した。

【0034】以上の場合において、水蒸気は導入ガスを30℃の脱イオン水の入ったフラスコ中をバブリングさせることにより炉内に導入した。また、1回の塗布で得られる超電導体の膜厚は約0.2μmである。

\*

\*【0035】以上のようにして得られた膜上に銀を蒸着して電極を形成し、酸素雰囲気中で450℃で1時間熱処理を施して超電導膜を形成した。

【0036】この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0037】この超電導膜について、直流4端子法によりTcを測定した。またYBCO(102)極点図により、c軸及びa軸配向率を測定した。LAO単結晶基板を用いた場合のTc及びc軸及びa軸配向率の測定結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

基板	実施例1		
	比較例1		
	LAO単結晶基板		
塗布回数(回)	2	1	2
膜厚(μm)	0.4	0.2	0.4
仮焼温度(1回目:℃)	300	400	400
仮焼温度(2回目:℃)	400	-	400
c軸配向率(%)	80	95	50
a軸配向率(%)	20	5	50
Tc(K)	92	92	86

## 【0039】比較例1

実施例1と同様の方法によりLAO単結晶基板を用いて、原料溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した。このようにして得られた基板上の塗布膜に対して、水蒸気を含んだ酸素雰囲気下で低昇温速度で400℃まで加熱した後、炉冷してY-Ba-Cu前駆体を得た(塗布回数1)。さらに、別途再度この仮焼膜上に上記と同様の方法により原料溶液を塗布して塗布膜を形成した後、水蒸気を含んだ酸素雰囲気下で低昇温速度で400℃まで加熱した後炉冷してY-Ba-Cu前駆体を得た(塗布回数2)。これらの2種類のY-Ba-Cu前駆体に対して以後実施例1と同様の方法により、超電導体をLAO単結晶基板上に形成した。

【0040】この超電導膜はX線回折の結果、いずれもYBCOが主成分であることが確認された。

【0041】この超電導膜について、実施例1と同様にしてTc、c軸及びa軸配向率を測定した。結果を表1に同時に示した。

## 【0042】実施例2

基板としてハステロイ/YSZ/CeO<sub>2</sub>からなるIBAD複合基板を用いた。この複合基板は、約10nmの平均結晶粒を有し、長さ10mm、幅10mm、厚さ0.1mmのハステロイテープ上に、IBAD法を用いて室温下でYSZの第1中間層を1μmの厚さに成膜し、この上にスパッタリング法を用いてCeO<sub>2</sub>の第2中間層を厚さ0.5μmに形成して作成した。

【0043】この複合基板を用いた以外は実施例1と同様の方法により、超電導体を複合基板上に形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0044】この超電導膜について、実施例1と同様にしてTc、c軸及びa軸配向率を測定した。結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

基板	実施例 2	比較例 2	
	I B A D 複合基板		
塗布回数 (回)	2	1	2
膜厚 (μm)	0.4	0.2	0.4
仮焼温度 (1回目:℃)	300	400	400
仮焼温度 (2回目:℃)	400	—	400
c 軸配向率 (%)	74	90	40
a 軸配向率 (%)	26	10	60
Tc (K)	92	92	84

## 【0048】比較例2

基板として、実施例2のハステロイ/YSZ/CeO<sub>2</sub>からなるI B A D複合基板を用いた以外は比較例1と同様の方法により、2種類の超電導体をI B A D複合基板上に形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0047】この超電導膜について、実施例1と同様にしてTc、c軸及びa軸配向率を測定した。結果を表2に示した。

【0048】以上の実施例1及び2並びに比較例1及び2の結果から明らかなように、仮焼膜を2層に形成した場合、1層目の仮焼熱処理を300 $^{\circ}\text{C}$ で行った場合を400 $^{\circ}\text{C}$ で行った場合と比較すると、いずれの基板を用いた場合でも、Tcが向上するとともに、c軸配向率が著しく向上していることが認められる。これらの値は仮焼膜を1層に形成した場合と比較して、c軸配向率は低下するものの、Tcは同等のレベルにあることを示している。

【0049】仮焼膜を1層又は2層に形成し、仮焼熱処理を400 $^{\circ}\text{C}$ で行った場合には、2層の仮焼膜は1層の仮焼膜に対してTcは92 Kから84~86 Kへと低下するとともにc軸配向率も著しく低下する。

【0050】この原因は、結晶化熱処理時の1層目と2層目の界面の不純物層の生成により、基板からのエピタキシャル成長を妨げることによるものと考えられる。この不純物層の生成の要因としては、仮焼熱処理温度が高い場合にアモルファス前駆体膜中の結晶化が進行し、結\*

\* 晶化熱処理時に1層目と2層目の仮焼膜とその結晶粒が優先的に反応し不純物が生成し易くなるものと考えられる。

【0051】また、以上の実施例1及び2の結果から、1層目の仮焼熱処理を低くして仮焼膜を2層に形成した場合には、基板として単結晶を用いた場合とI B A D複合基板を用いた場合との間でTc及びc軸配向率に差は殆ど認められない。さらに比較例1及び2の結果から、仮焼膜を1層に形成した場合のTc及びc軸配向率の基板による差も殆ど認められない。

【0052】実施例3

結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧(1.05 v o 1%)と結晶化熱処理時間を変えた他は、実施例1と同様の方法により300 $^{\circ}\text{C}$ で仮焼し、さらに400 $^{\circ}\text{C}$ で仮焼してL A O単結晶基板上に仮焼膜を1層又は2層に形成し、次いで結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。また、300 $^{\circ}\text{C}$ で4層まで仮焼し5層目を400 $^{\circ}\text{C}$ で仮焼した例も同時に示した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0053】この超電導膜のJc値及びIc値(電圧基準1  $\mu\text{V}/\text{cm}$ )を、直流4端子法により測定した。またX線回折(ロッギングバック)により、YBCO(005)面に対応するピークの積分強度及び半値幅を求めた。結果を表3に示す。

【0054】

【表3】

基板	実施例 3			比較例 3		
	LAO 単結晶基板					
水蒸気分圧 (vol%)	1.05	1.05	1.05	4.2	4.2	4.2
熱処理時間 (min)	60	180	300	60	90	120
塗布回数 (回)	1	2	5	0	2	5
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.2	0.4	1.0	0.2	0.4	1.0
Jc (MA/cm <sup>2</sup> )	4	3	2	3.7	1.3	0.4
Ic (A)	80	120	200	74	52	40
ピーク積分強度	11448	18258	32628	9714	11574	15238
半値幅 (deg.)	0.33	0.57	0.62	0.38	0.71	0.95

(Jc: 77K)

## 【0055】比較例3

結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧(4.2 v o 1%)と熱処理時間を変えた他は、実施例1と同様

の方法により300 $^{\circ}\text{C}$ で仮焼し、さらに400 $^{\circ}\text{C}$ で仮焼してL A O単結晶基板上に仮焼膜を1層、2層又は5層に形成し、次いで結晶化熱処理を施して超電導膜を形成



した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0056】この超電導膜のJc値、Ic値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表3に示した。

【0057】以上の実施例3及び比較例3の結果から明らかに、仮焼膜を1層に形成し、水蒸気分圧を1.05vol%又は4.2vol%に変化させた場合には、Jc値及びIc値は多少変化するもののその差は小さい。

【0058】また、仮焼膜を2層に形成し、水蒸気分圧を1.05vol%と低下させて結晶化熱処理を施した場合には、仮焼膜を1層に形成した場合と比較して、Jc値は多少低下するもののIc値は1.5倍程度増加する。

【0059】これに対して、仮焼膜を2層に形成し、水蒸気分圧を4.2vol%で結晶化熱処理を施した場合には、仮焼膜を1層に形成した場合と比較して、Jc値は著しく低下する上、Ic値も低下する結果を示しており、この場合のロッキングカーブからYBCOのc軸配\*

\* 向率の低下が確認された。

【0060】以上の結果は、結晶化熱処理時の水蒸気分圧が増加するとYBCO膜の結晶の成長速度が大きくなるため、結晶性及びc軸配向率が低下することによるものと考えられる。

【0061】実施例4

溶液濃度を0.63mol/リットルに調整した高濃度の原料溶液により1回の塗布で厚膜を形成し、結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧(1.05vol%)と熱処理時間を変えた他は、実施例1と同様の方法により400℃で仮焼してLAO単結晶基板上に厚膜の仮焼膜を1層形成し、次いで結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0062】この超電導膜のJc値、Ic値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表4に示す。

【0063】

【表4】

	実施例 4	比較例 4
基板	LAO単結晶基板	
水蒸気分圧(vol%)	1.05	4.2
熱処理時間(min)	180	60
塗布回数(回)	1	1
膜厚(μm)	0.5	0.5
Jc(MA/cm <sup>2</sup> )	2.4	0.6
Ic(A)	120	30
ピーク積分強度	20134	9876
半値幅(deg.)	0.6	0.82

(Jc: 77K)

【0064】比較例4

溶液濃度を0.63mol/リットルに調整した高濃度の原料溶液により1回の塗布で厚膜を形成し、結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧(4.2vol%)と熱処理時間を変えた他は、実施例1と同様の方法により400℃で仮焼してLAO単結晶基板上に仮焼膜を1層形成し、次いで結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0065】この超電導膜のJc値、Ic値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表4に示した。

【0066】以上の実施例4及び比較例4の結果から明らかに、原料溶液の濃度を大きくして厚膜(0.5μm)の仮焼膜を1層に形成し、水蒸気分圧を1.05vol%と低下させて結晶化熱処理を施した場合には、仮焼膜を0.2μmの厚さの1層に形成した場合と比較して(実施例3参照)、Jc値は約60%程度に低下するもののIc値は1.5倍程度増加する。

【0067】これに対して、原料溶液の濃度を大きくし

て厚膜(0.5μm)の仮焼膜を1層に形成し、水蒸気分圧を4.2vol%で結晶化熱処理を施した場合には、仮焼膜を0.2μmの厚さの1層に形成した場合と比較して(比較例3参照)、Jc値及びIc値も大きく低下する結果を示しており、この場合のロッキングカーブからYBCOのc軸配向率の低下が確認された。

【0068】この理由も結晶化熱処理時の水蒸気分圧が増加すると、YBCO膜の結晶の成長速度が大きくなり、結晶性及びc軸配向率が低下するためと考えられる。

【0069】実施例5

実施例3のLAO単結晶基板上に代えて実施例2の Hastelloy/YSZ/CeO<sub>2</sub> からなるIBAD複合基板を用いた他は実施例3と同様の方法により、この複合基板上に仮焼膜を1層又は2層に形成し、次いで結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0070】この超電導膜のJc値、Ic値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表5に示す。

【0071】

\* \* (表5)

	実施例5	比較例5
基板	I BAD複合基板	
水蒸気分圧 (vol%)	1.05	4.2
熱処理時間 (min)	60	60
塗布回数 (回)	1	2
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.2	0.4
Jc ( $\text{MA}/\text{cm}^2$ )	3	2.4
Ic (A)	60	48
ピーク積分強度	8586	6301
半値幅 (deg.)	0.33	1.10

(Jc: 77K)

【0072】比較例5

実施例3のLAO単結晶基板に代えて実施例2のハステロイ/YSZ/CeO<sub>2</sub>からなるI BAD複合基板を用いた他は比較例3と同様の方法により、この複合基板上に仮焼膜を1層又は2層に形成し、次いで結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0073】この超電導膜のJc値、Ic値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表5に示した。

【0074】実施例6

※実施例3のLAO単結晶基板に代えて実施例2のハステロイ/YSZ/CeO<sub>2</sub>からなるI BAD複合基板を用いた他は実施例4と同様の方法により、高濃度の原料溶液を用いて1回の塗布で厚膜を形成し、結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0075】この超電導膜のJc値、Ic値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表6に示す。

【0076】

【表6】

※

	実施例6	比較例6
基板	I BAD複合基板	
水蒸気分圧 (vol%)	1.05	4.2
熱処理時間 (min)	180	60
塗布回数 (回)	1	1
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.5	0.5
Jc ( $\text{MA}/\text{cm}^2$ )	1.8	0.5
Ic (A)	90	25
ピーク積分強度	15432	6937
半値幅 (deg.)	0.65	1.3

(Jc: 77K)

【0077】比較例6

実施例3のLAO単結晶基板に代えて実施例2のハステロイ/YSZ/CeO<sub>2</sub>からなるI BAD複合基板を用いた他は比較例4と同様の方法により、高濃度の原料溶液を用いて1回の塗布で厚膜を形成し、結晶化熱処理を施して超電導膜を形成した。この超電導膜はX線回折の結果、YBCOが主成分であることが確認された。

【0078】この超電導膜のJc値、Ic値、ピーク積分強度及び半値幅を実施例3と同様にして測定した。結果を表6に示した。

【0079】以上の複合基板を用いた実施例5及び6並びに比較例5及び6の結果は、それぞれLAO単結晶基板を用いた実施例3及び4並びに比較例3及び4と比較して、Jc値及びIc値は低下するものの同様の傾向を

示す結果が得られた。

【0080】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、基板上に形成した酸化物超電導前駆体の熱処理時の仮焼熱処理温度及び/又は結晶化熱処理雰囲気中の導入ガスの水蒸気分圧を制御することにより、高配向性と高Jc値を有する厚膜のチープ酸化物超電導体が得られる。また、この酸化物超電導体の厚膜化は1層又は多層構造の仮焼塗布膜の結晶化熱処理により達成することができるとともに、非真空プロセスであるMOD法により超電導層を形成するため、長尺線材に適し、その製造コストを著しく低減させることができ、超電導マグネットや超電導ケーブルへの応用に適する。

## フロントページの続き

- (71)出願人 000173784  
財団法人鉄道総合技術研究所  
東京都国分寺市光町2丁目8番地38
- (72)発明者 本庄 哲吏  
東京都江東区東雲1-10-13 財団法人国  
際超電導産業技術研究センター 超電導工  
学研究所内
- (72)発明者 富士 広  
東京都江東区東雲1-10-13 財団法人国  
際超電導産業技術研究センター 超電導工  
学研究所内
- (72)発明者 中村 雄一  
東京都江東区東雲1-10-13 財団法人国  
際超電導産業技術研究センター 超電導工  
学研究所内
- (72)発明者 和泉 輝郎  
東京都江東区東雲1-10-13 財団法人国  
際超電導産業技術研究センター 超電導工  
学研究所内
- (72)発明者 塩原 融  
東京都江東区東雲1-10-13 財団法人国  
際超電導産業技術研究センター 超電導工  
学研究所内
- Fターム(参考) 4G047 JA03 JA04 JB03 JC02 KB05  
KB14 KD02 LA10 LB01  
4MI13 AD35 AD36 AD40 AD68 BA01  
BA04 BA23 BA29 CA34  
5G321 AA01 AA04 BA01 BA03 CA22  
CA24 DB02 DB41 DB46 DB47

THIS PAGE BLANK (USPTO)